

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 59142244 A

(43) Date of publication of application: 15.08.1984

(51) Int. Cl. C08L 67/00

C08J 7/04, C08J 7/04, C08L 77/00, C25D 5/56

//C08L 67/00, C08L 77/00

(21) Application number: 58014534

(22) Date of filing: 02.02.1983

(71) Applicant: TORAY IND INC

(72) Inventor: OKITA KIYOMI

NAKAMURA SEIICHI

YANAGI MASAKATA

## (54) PRODUCTION OF SURFACE-METALLIZED RESIN MOLDING

### (57) Abstract:

**PURPOSE:** To produce the tiled molding having excellent plate adhesion and good surface appearance, by plating a molding composed of a blend obtd. by mixing a small quantity of a polyamide with a thermoplastic polyester resin.

**CONSTITUTION:** 1W100pts.wt. polyamide or modified polyamide such as nylon 6 is incorporated in

100pts.wt. thermoplastic polyester resin such as polyethylene terephthalate to obtain a resin compsn. which is then molded. The surface of the molding is roughened and then plated to produce a surface-metallized resin molding. By mixing a small quantity of the polyamide (modified polyamide), there can be obtd. a molding having excellent plate adhesion and good surface appearance while retaining excellent characteristics inherent to the thermoplastic polyester resin.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—142244

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和59年(1984) 8月15日

C 08 L 67/00

C 08 J 7/04

CFD

1 0 2

6911—4 J

7446—4 F

7446—4 F

7142—4 J

7325—4 K

発明の数 1

審査請求 未請求

C 08 L 77/00

C 25 D 5/56

//(C 08 L 67/00

77/00)

(全 5 頁)

⑮ 金属表面化樹脂成形品の製造方法

名古屋市港区大江町 9 番地の 1

東レ株式会社名古屋事業場内

⑯ 特 願 昭58—14534

⑰ 発 明 者 柳正名

⑱ 出 願 昭58(1983) 2 月 2 日

名古屋市港区大江町 9 番地の 1

⑲ 発 明 者 興田清己

東レ株式会社名古屋事業場内

名古屋市港区大江町 9 番地の 1

⑳ 出 願 人 東レ株式会社

東レ株式会社名古屋事業場内

東京都中央区日本橋室町 2 丁目

㉑ 発 明 者 中村清一

2 番地

明 細 書

1. 発明の名称

金属表面化樹脂成形品の製造方法

2. 特許請求の範囲

熱可塑性ポリエステル 100 重量部に対し、  
ポリアミドまたはその変性体 1～100 重量部  
を含有せしめてなる樹脂組成物を成形後、粗面  
化処理し、次いでメッキ処理することを特徴と  
する表面金属化樹脂成形品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱可塑性ポリエステルを主体とする  
樹脂成形品をメッキ処理することによりメッキ  
層接着力がすぐれ、かつ表面外観の良好な表面  
金属化樹脂成形品を製造する方法に関するもの  
である。

ポリエチレンフタレートやポリブチレンテレ  
フタレートに代表される芳香族ポリエステル樹  
脂は、機械的性質、耐熱性および耐薬品性など  
がすぐれているため、電気部品および機械部品

などの種々の用途に用いられている。さらにこ  
れら芳香族ポリエステル樹脂成形品に金属的  
外観を付与した金属メッキ品は、芳香族ポリ  
エステル樹脂自体の特性を保持しているため、従  
来の ABS 樹脂やポリプロピレンの金属メッキ  
品にないすぐれた性能を有しており、新規な分野  
への用途拡大が期待されている。

一般にプラスチックのメッキ処理は、(1)前処  
理、(2)粗表面化処理(エッチング)、(3)感応性  
付与処理(センシタイジング)、(4)活性化処理  
(アクチベータリング)、(5)無電解メッキおよび  
(6)電気メッキの各工程を順次経ることにより行  
なわれており、上記(3)工程以降が通常メッキ工  
程と呼ばれている。なかでも上記(2)の粗表面化  
処理は以降のメッキ工程で付与される金属メッ  
キ膜の密着性を左右する重要な工程で、プラス  
チックの種類に応じて種々の手段が用いられて  
おり、例えば ABS 樹脂では成形品をクロム酸  
—硫酸混液に浸漬することによる化学エッチン  
グ法が確立されている。

熱可塑性ポリエステル樹脂のメッキにおける粗表面化手段としては、成形品を水酸化アルカリ溶液に浸漬する方法（特開昭53-6874号公報）、成形品をフェノール溶液に浸漬後、さらにアルカリ水溶液に浸漬する方法（特開昭53-6875号公報）および成形品をアルコール、アルカリ、水の混合溶液で処理する方法（特開昭54-68877号公報）などが知られているが、これらの方法では成形品表面を十分に侵食できず、予めポリエステル樹脂にガラス繊維や炭酸カルシウムなどの充填剤を含有せしめる必要があり、それでもなお望ましい粗表面化が達成できないため、メッキ品のメッキ密着性が劣り、実用的にすぐれた表面金属化ポリエステル樹脂成形品を得ることができない。

そこで本発明者らは、熱可塑性ポリエステル樹脂の金属メッキによる表面金属化において、すぐれた性能を有するメッキ成形品を得ることを目的として検討した結果、熱可塑性ポリエステル樹脂に小割合のポリアミドまたはその変性

体を混合した配合物からなる成形品にメッキを施すことにより、熱可塑性ポリエステル樹脂自体のすぐれた特性が保持され、メッキ密着性がすぐれ、かつ表面外観の良好な表面金属化ポリエステル成形品が得られることを見出した。

すなわち本発明は熱可塑性ポリエステル100重量部に対し、ポリアミドまたはその変性体1～100重量部を含有せしめてなる樹脂組成物を成形後、粗面化処理し、次いでメッキ処理することを特徴とする表面金属化樹脂成形品の製造方法を提供するものである。

本発明で用いる熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸成分およびジオール成分を主成分とする重合体または共重合体である。ここでいうジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ビス安息香酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族

ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸などの脂環式ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。またジオール成分としては炭素数2～20の脂肪族グリコール、すなわちエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオールなど、あるいは分子量400～6,000の長鎖グリコール、すなわちポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどおよびこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、これらは二種以上を併用することができる。

これら芳香族ポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、

ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート・イソフタレート、ポリブチレンテレフタレート・セバケート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートおよびこれらの混合物などが挙げられるが、これらの中でも良好な機械的特性を有するポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートがとくに好ましく使用される。

またこれらの芳香族ポリエステル樹脂は0.5%のO-クロロフェノール溶液を25℃で測定したときの相対粘度が1.2～2.0、とくに1.3～1.85の範囲にあるものが好適である。

本発明で用いるポリアミドまたはその変性体とは重合体連鎖中に反覆的にカルボンアミド結合を有する開鎖のポリアミドまたはそのポリアミドの変性体であり、たとえばラクタムやアミノカルボン酸の重合、ジアミンとジカルボン酸との塩の重合などにより得られるポリアミド、コポリアミド、ポリエステルアミド、ポリエー

ポリエステルアミドおよびそれらの混合物である。これらの具体例としてはナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6/66、ナイロン6/10、ナイロン6/12などのポリアミドやコポリアミドおよびテレフタル酸、1,4-ブタンジオールおよび1,2-アミノドデカン酸を塩結合して得られるポリエステルアミドなどのポリアミド変性体が挙げられる。

ポリアミドまたはその変性体の添加量は熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して1~100重量部、とくに3~80重量部が好ましく、1重量部未満ではノツキ膜接着力の改良効果が不十分であり、100重量部を超えると熱可塑性ポリエステル樹脂自体の機械的性質や耐熱性が低下するため好ましくない。

なお熱可塑性ポリエステル樹脂とポリアミドまたはその変性体を混合する際に、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、チタン酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カル

シウム、炭酸カルシウム・マグネシウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、クレー、シリカ、マイカ、アスベスト、サイロイド、アルミナ（酸化アルミニウム）、ガラスバルーン、シラスバルーンなどの充填剤を添加することができ、これにより一段とすぐれたノツキ膜接着強度を期待することができる。ただしこれらの充填剤の添加量は熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し3~300重量部、とくに5~200重量部の範囲が好ましい。また通常の他の添加剤、例えば滑剤、離型剤、核剤、可塑剤、難燃剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、繊維状強化剤および他の熱可塑性樹脂などを必要に応じて添加することができる。

熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミドまたはその変性体およびその他の添加剤の配合手段は任意であり、たとえばこれをスクリーン押出機などで同時混合する方法などが採用できる。配合物からの樹脂成形品の製造は、射出成形、

押出成形、ブロー成形などの通常の熱可塑性樹脂の成形手段が任意に採用でき、所望形状のノツキ用ポリエステル樹脂成形品を容易に得ることができる。

本発明の方法によりノツキ処理をするに際しては、まず必要に応じて成形品表面の油膜をふきとるなどの予備処理を施し、次いでアルカリ溶液および酸性液を用いて粗表面化することが重要である。

粗表面化処理に用いるアルカリ溶液とは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ成分を水、フェノール類、アルコール類などの溶媒、またはこれらの混合溶媒に5~50%濃度に溶解した溶液であり、なかでも水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムの溶液が好ましく用いられる。

このアルカリ溶液による粗表面化処理（アルカリエッチング）条件は30~95℃のアルカリ溶液に成形品を1~120分間浸漬し、次いで十分洗浄するのが望ましい。

粗表面化処理に用いる酸性液とは硫酸、塩酸、リン酸、硝酸などの鉱酸、およびギ酸、酢酸、トリフロロ酢酸などの常温で液体の有機酸が挙げられ、これら酸の単独および混合物、またはその5%以上の水溶液であり、なかでも硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、ギ酸などが好ましく用いられる。この酸性液による粗表面化処理（酸エッチング）条件は20~95℃の酸性液に成形品を10秒~2時間浸漬し次いで十分洗浄するのが望ましい。

粗表面化の促進を計るために適当な酸化剤をアルカリ溶液および酸性液に添加することができる。酸化剤としてはナトリウムまたはカリウムの過マンガン酸塩、重クロム酸塩、塩素酸塩、クロム酸塩、臭素酸塩が望ましい。

熱可塑性ポリエステル樹脂単独からなる成形品では、このアルカリエッチングまたは酸エッチングを施しても表面が平均的に侵食されてノツキの接着性に有効な凹凸が生じないか、または表面の侵食度合が小さいため、十分な粗表面

化が達成できないが、小割合のポリアミドまたはその変性体を配合した熱可塑性ポリエステル樹脂成形品にアルカリエッチングまたは酸エッチング、とくにアルカリエッチングを施す場合には、メッキ処理に極めて適した粗表面が得られる。この効果は、おそらく熱可塑性ポリエステル樹脂とポリアミドまたはその変性体のアルカリおよび酸に対する溶解（分解）性が相違するため、侵食度合が一層大きくなることに起因するものであると推定される。

このように粗表面化処理した樹脂成形品に次いで通常のメッキ処理を施すことにより、メッキ膜接着力が著しくすぐれ、かつ表面外観の良好な表面金属化ポリエステル樹脂成形品を得ることができる。

メッキ処理もたとえば塩化第一スズ溶液によるセンタイングー塩化パラジウム溶液によるアクチベーターー無電解銅またはニッケルメッキー電気メッキ工程またはキャタリストイニングーアクセレーティングー無電解メッキー電

度は夫々280℃、金型温度は30～40℃であった。

次いで上記試験片を70℃の30%水酸化ナトリウム水溶液に3分間浸漬し、さらに70℃の20%塩酸水溶液に2分間浸漬した後、流水中で十分洗浄して粗表面化した試験片を得た。

この粗表面化した試験片につき、以下に示す方法によりメッキ処理を施した。

①センタイングー…試験片を塩化第一スズ30g、塩酸（38%）60ccおよび水1,000ccからなる溶液に25℃で2～5分間浸漬。

②水洗

③アクチベーターー…試験片を塩化パラジウム0.1g、塩酸（38%）10ccおよび水1,000ccからなる溶液に25℃で1～3分間浸漬。

④水洗

⑤無電解銅メッキー…試験片を硫酸銅（5%水和物）10g、ホルマリン（37%）40cc、

気メッキの各工程からなる通常の化学メッキ方法を適用することができる。

以下に実施例を挙げて本発明の効果をさらに説明する。

#### 実施例1

相対粘度1.575のポリブチレンテレフタレート（PBT）100重量部に対し、第1表に示したポリアミドおよびその変性体および他の添加剤を第1表の割合で配合し、250℃に設定したスクリー押出機により、溶融混練ーチップ化した。

次にこのチップを250℃に設定した射出成形機に供し、金型温度80℃の条件で80mm×80mm×3mmの角板試験片を成形した。

また同様に相対粘度1.425のポリエチレンテレフタレート（PET）100重量部に第1表に示した種類および割合のポリアミド及びその変性体および他の添加剤を配合し、押出溶融混練ーチップ化ー射出成形して角板試験片を成形した。この場合の押出機および射出成形機温

水酸化ナトリウム10g、ロッシェル塩20gおよび水1,000ccからなる化学銅メッキ液（pH10.0～11.5）に25～30℃で10分間浸漬。

⑥水洗

⑦電気メッキー…試験片を濃硫酸50g、硫酸銅（5%水和物）200g、光沢剤（UBAC 注原コージライト（株）製品）4ccおよび水1,000ccからなる酸性銅メッキ浴中におき、温度25～30℃、電流密度4A/dm<sup>2</sup>の条件下に60分間電気メッキして、厚み約60μmの銅メッキ膜を形成。

このようにして得たメッキ品について、メッキ膜接着力を測定すると共に表面外観を目視により判定した。メッキ膜接着力は1cm幅の接着面を20mm/分の速度で90°の方向にT剝離する際の力量（g）を測定することにより行なった。

これらの結果を第1表に示す。

第 1 表

	芳香族ポリエステル	ポリアミドおよびその変性体 (重量部)	添 加 剤 (重量部)	メツキ膜接着力 (g/cm)	外 観
実 施 例	P B T	ナイロン6 (10)	—	582	良 好
		〃 (20)	—	661	〃
		〃 (30)	—	751	〃
		〃 (60)	—	732	〃
		ナイロン6・6 (10)	—	635	〃
		〃 (60)	—	703	〃
		ナイロン11 (10)	—	681	〃
		〃 (60)	—	746	〃
		ナイロン12 (10)	—	677	〃
		〃 (60)	—	752	〃
	P E T	ポリエステルアミド (10) *	—	683	〃
		〃 (60) *	—	723	〃
		ナイロン6 (10)	酸化チタン (15)	942	〃
		〃 (10)	炭酸カルシウム (15)	921	〃
		〃 (10)	メタケイ酸カルシウム (15)	905	〃
		〃 (10)	チタン酸カリウム (15)	933	〃
		〃 (10)	炭酸マグネシウム・ カルシウム (15)	906	〃
		〃 (10)	タルク (15)	892	〃
		〃 (10)	シリカ (15)	918	〃
		ナイロン6 (10)	—	683	〃
	P B T	〃 (60)	—	772	〃
		〃 (10)	チタン酸カリウム (15)	936	〃
		—	—	<10	〃
		ナイロン6 (0.5)	—	10	〃
		—	酸化チタン (15)	110	〃
		—	チタン酸カリウム (15)	111	〃
		—	チタン酸カリウム (100)	311	不 良
		—	メタケイ酸カルシウム (15)	<10	良 好
		—	メタケイ酸カルシウム (100)	30	不 良
		—	—	<10	良 好

\*注 テレフタル酸1.8重量部、1,4-ブタンジオール9.5重量部および1,2-アミノドデカン酸9.28重量部を重合した相対粘度1.56のポリエステルアミド

第1表の結果から明らかなように、ポリアミドおよびその変性体を少割合配合することにより、ポリエステル樹脂成形品のメツキ膜接着力が飛躍的に向上する。

特許出願人 東 レ 株 式 会 社